

# **CORROSION-RESISTING COATING COMPOSITION, CORROSION- RESISTING COATING FILM AND CORROSION-RESISTING METHOD FOR METAL BASE SURFACE**

**Patent number:** JP2000129168  
**Publication date:** 2000-05-09  
**Inventor:** KOSAKA KENJI; OGURA YOSHIO; OTSUKA KAZUhide; INOUE ITSURO  
**Applicant:** CHUGOKU MARINE PAINTS  
**Classification:**  
- **international:** C09D5/08; B63B9/00; C09D163/00  
- **european:**  
**Application number:** JP19980304034 19981026  
**Priority number(s):** JP19980304034 19981026

**Report a data error here**

## **Abstract of JP2000129168**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a corrosion-resisting coating composition capable of forming corrosion-resisting coating film excellent in adhesiveness to metal base, corrosion-resisting properties and film strength, and useful for marine structural parts, by compounding a non-tar-based epoxy resin or the like. **SOLUTION:** This corrosion-resisting coating composition contains (A) a non-tar-based urethane resin, (B) a curing agent, (C) an epoxy group-containing alkoxysilane compound, (D) a flake-shaped pigment having a weight-average flake diameter of  $\geq 20 \mu\text{m}$  and a weight-average aspect ratio of  $\geq 20$ , and (E) one or more kinds of extender pigments selected from a group comprising talc, silica, barium sulfate and potassium feldspar. The epoxy group-containing alkylalkoxysilane compound of the formula:  $\text{A-R1-Si}(-\text{R2})_n(-\text{OR3})_{3-n}$  [A is glycidoxy or epoxycyclohexyl; R1 is a 1-6C divalent hydrocarbon; R2 and R3 are each a 1-6C monovalent hydrocarbon; (n) is 0 or 1], for example,  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane, is preferably used as the component C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Copyright © 2000 by Espacenet

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-129168

(P2000-129168A)

(43) 公開日 平成12年5月9日 (2000.5.9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

キーワード (参考)

C 0 9 D 5/08

C 0 9 D 5/08

4 J 0 3 8

B 6 3 B 9/00

B 6 3 B 9/00

C

C 0 9 D 163/00

C 0 9 D 163/00

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平10-304034

(22) 出願日 平成10年10月26日 (1998. 10. 26)

(71) 出願人 390033628

中国塗料株式会社

広島県大竹市明治新開 1 番地の 7

(72) 発明者 小 坂 健 二

広島県大竹市明治新開 1 番地の 7 中国塗料株式会社内

(72) 発明者 小 倉 義 雄

広島県大竹市明治新開 1 番地の 7 中国塗料株式会社内

(74) 代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防食塗料組成物、防食塗膜および金属基材表面の防食方法

(57) 【要約】

【解決手段】本発明の防食塗料組成物は、(a) 非タール系エポキシ樹脂、(b) 硬化剤、(c) エポキシ基含有アルコキシシラン化合物、(d) 重量平均フレーク径が20  $\mu$ m以上であり、かつ、重量平均アスペクト比が20以上である扁平状顔料、および(e) タルク、シリカ、硫酸バリウムおよびカリ長石からなる群から選ばれた少なくとも1種の体質顔料を含有してなる。本発明の防食塗膜は、上記組成物から形成されてなる。本発明の金属基材表面の防食方法は、金属基材表面を、上記防食塗膜で被覆することを特徴としている。

【効果】上記組成物は、従来の防食塗料組成物よりも、金属基材との密着性、防食性（長期防食性）および塗膜強度に優れる硬化塗膜を形成することができ、特に船舶用の重防食塗料として優れている。上記防食方法によれば、金属基材表面に、上記物性に優れる、本発明の防食塗膜を形成することができる。

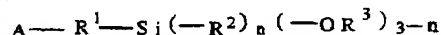
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 非タール系エポキシ樹脂、  
(b) 硬化剤、  
(c) エポキシ基含有アルコキシシラン化合物、  
(d) 重量平均フレーク径が  $20\mu\text{m}$  以上であり、かつ、重量平均アスペクト比が 20 以上である扁平状顔料、および

(e) タルク、シリカ、硫酸バリウムおよびカリ長石からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の体質顔料を含有してなることを特徴とする防食塗料組成物。

【請求項 2】 前記エポキシ基含有アルコキシシラン化合物 (c) が、下記一般式

【化 1】



〔式中、A は、グリシドキシ基またはエポキシシクロヘキシル基であり、 $\text{R}^1$  は、炭素原子数 1～6 の 2 価の炭化水素基であり、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は、それぞれ独立に、炭素原子数 1～6 の 1 価の炭化水素基であり、 $n$  は、1 または 0 である。〕で表わされるエポキシ基含有アルキルアルコキシシラン化合物であることを特徴する請求項 1 に記載の防食塗料組成物。

【請求項 3】 前記エポキシ基含有アルコキシシラン化合物 (c) が、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリエトキシシラン、および 3,4-エポキシシクロヘキシルエチルメチルジメトキシシランからなる群から選ばれた少なくとも 1 種のアルコキシシラン化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載の防食塗料組成物。

【請求項 4】 前記エポキシ基含有アルコキシシラン化合物 (c) が、非タール系エポキシ樹脂 (a)、硬化剤 (b)、エポキシ基含有アルコキシシラン化合物 (c)、扁平状顔料 (d) および体質顔料 (e) の固形分の合計 100 重量部に対して、0.01～10 重量部の量で含まれていることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の防食塗料組成物。

【請求項 5】 前記扁平状顔料 (d) が、重量平均フレーク径が  $30\sim 200\mu\text{m}$  であり、かつ、重量平均アスペクト比が  $30\sim 100$  であることを特徴とする請求項 1 に記載の防食塗料組成物。

【請求項 6】 前記扁平状顔料 (d) が雲母またはガラスフレークであることを特徴とする請求項 1 または 5 に記載の防食塗料組成物。

【請求項 7】 前記扁平状顔料 (d) が、非タール系エポキシ樹脂 (a)、硬化剤 (b)、エポキシ基含有アルコキシシラン化合物 (c)、扁平状顔料 (d) および体質顔料 (e) の固形分の合計 100 重量部に対して、5～70 重量部の量で含まれていることを特徴とする請求項

1 に記載の防食塗料組成物。

【請求項 8】 前記体質顔料 (e) が、非タール系エポキシ樹脂 (a)、硬化剤 (b)、エポキシ基含有アルコキシシラン化合物 (c)、扁平状顔料 (d) および体質顔料 (e) の固形分の合計 100 重量部に対して、5～80 重量部の量で含まれていることを特徴とする請求項 1 に記載の防食塗料組成物。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれかに記載の防食塗料組成物から形成されてなることを特徴とする防食塗膜。

【請求項 10】 金属基材表面を、請求項 1～8 のいずれかに記載の防食塗料組成物から形成される防食塗膜で被覆することを特徴とする金属基材表面の防食方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、防食塗料組成物、防食塗膜および金属基材表面の防食方法に関し、さらに詳しくは、金属基材との密着性、防食性および塗膜強度に優れた防食塗膜を形成することができる防食塗料組成物、およびその防食塗膜、ならびにその防食塗料組成物を用いた金属基材表面の防食方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 船舶、陸上構造物、橋梁等の大型の鉄鋼構造物には、腐食防止のため、通常防食塗装が施されている。防食塗装では、鋼板表面に数百～数千ミクロンの厚さの塗膜を形成して鋼板表面を遮蔽し、酸素、塩素、水蒸気等の浸入を防止して鋼板の腐食を防止している。

【0003】 従来、このような防食塗装には、タールエポキシ塗料、タールウレタン塗料、変性エポキシ塗料、エポキシ塗料等が使用されている。これらの塗料のうちタール系の塗料は、発ガン性が指摘されており、塗装時に外部に飛散すれば環境汚染の虞もあるなどの理由により、近年、非タール系塗料が防食塗装用として用いられるようになってきている。

【0004】 このような非タール系の防食塗料としては、たとえば次のような組成物が挙げられる。なお、これらの組成物を構成するシランカップリング剤は、エポキシ基含有のアルコキシシラン化合物、エポキシ基非含有のアルコキシシラン化合物である。

(1) 液状エポキシ樹脂もしくは液状不飽和ポリエステル樹脂等の樹脂成分 100 重量部と、シランカップリング剤 0.01～5.0 重量部と、厚さ 0.5～10  $\mu\text{m}$ 、大きさ 0.3～6 mm の扁平状顔料 (たとえばフレークガラス、雲母粉) 10～60 重量部と、硬化剤とを含有してなる常温硬化性液状樹脂組成物 (特公昭 56-34151 号公報、発明の名称「防錆ライニング仕上げ方法」)。この組成物は、鉄鋼構造物表面に形成されたジンクリッチペイントの塗膜上に塗布される。

(2) 液状エポキシ樹脂 100 重量部と、シランカップリング剤 0.05～2 重量部と、厚さ 0.1～10  $\mu$

m、大きさ（最大長さ）0.03～6mmのガラスフレーク（扁平状顔料）および／またはケイ砂10～900重量部と、フルフリルアルコール10～50重量部と、硬化剤とを含有してなる長期防錆被覆組成物（特公昭57-39663号公報）。

（3）不飽和ポリエステル樹脂、エポキシアクリレート樹脂およびエポキシ樹脂から選ばれた少なくとも1種の樹脂100重量部と、シランカップリング剤0.01～10重量部と、扁平顔料（たとえばガラスフレーク、雲母粉、特に好ましいのは、平均厚さ0.5～10μm、平均大きさ（最大長さ）0.3～6mmのガラスフレーク）10～70重量部と、硬化剤とを含有してなる常温硬化性液状樹脂組成物（特公昭61-41267号公報、発明の名称「防食被覆方法」）。

（4）2官能性ビスフェノールA型エポキシ樹脂中のエポキシ基に、アリルエーテル基およびカルボキシル基を有する不飽和ポリエステルを結合せしめたエポキシ樹脂変性不飽和ポリエステル樹脂100重量部と、シランカップリング剤0.01～5.0重量部と、厚さ0.5～10μm、大きさ0.1～6mmの扁平顔料（たとえばフレークガラス、雲母粉）10～60重量部と、硬化剤とを含有してなる常温硬化性液状樹脂組成物（特公昭63-7584号公報、発明の名称「防錆被覆方法」）。

（5）不飽和ポリエステル樹脂および／またはエポキシ樹脂100重量部と、シランカップリング剤0.01～5.0重量部と、厚さ0.5～10μm、大きさ（最大長さ）0.3～6mmの扁平状顔料（たとえばガラスフレーク、雲母粉）10～60重量部と、硬化剤とを含有してなる常温硬化性液状塗料組成物（特開平3-41232号公報、発明の名称「防錆被覆仕上げ方法」）。この液状塗料組成物は、この公報に開示されている防錆被覆仕上げ方法において中塗り塗料として用いられ、鉄鋼構造物表面に形成されたジンクリッチペイント塗膜上に塗布される。

（6）エポキシ系等の樹脂100重量%と、シランカップリング剤0.1～3重量%と、アスペクト比が3未満の粒状顔料（酸化鉄と磷酸アルミニウムの金属顔料（共にアスペクト比2、平均粒径20μm以下））50～150重量%と、平均長さ5μm以上でかつアスペクト比が3以上の針状あるいは繊維状の無機顔料（たとえばクレー、タルク、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、アスベスト、ガラス繊維、セラミックファイバー）50～100重量%とを含有してなる塗料（特開平6-193792号公報、発明の名称「内面塗膜付伝熱管」）。

【0005】上記（1）～（6）の組成物は、鉄鋼構造物等の基材表面への密着性、防食性に優れているが、これらの組成物よりも、さらに上記密着性と防食性に優れた防食塗料組成物が望まれている。

【0006】ところで、従来は、船舶の外板、暴露甲板部、上部構造部、ホールド部、バラストタンク部などの

各部毎に、使用される防食塗料が異なっていた。これら船舶各部のうちで、たとえば船舶外板は、大きく分けると常に水中（淡水、海水を含む）に浸漬している船底部と、水中に浸漬されない外舷部と、これらの中間に位置し、水中への浸漬と空中暴露とが繰り返される水線部とに分けることができるが、このような船舶外板に塗装を施工する場合、外舷部は、強い陽射しや風波に晒され耐候性などが求められ、船底部は、常に水中にあって防汚性が求められ、水線部は、強い風波を受けたり水中への浸漬と乾燥空気中への暴露とが繰り返されるため、耐候性、耐水性、必要に応じて防汚性が求められる。

【0007】このため、従来では、各部位毎に要求される機能を持った塗料を塗装するために付着性を考慮して専用のプライマーを複数種品揃えし、付着性、防食性を確保していた。

【0008】また、従来では特に船底部、必要に応じて水線部を含む部分には、防食性に優れたタールエポキシ系重防食塗料が厚く塗装されていたが、タールの発ガン性の問題や、タールは色相が真っ黒なため、塗装後の腐食、溶接・溶断の熱影響による焼損、塗膜状態等を目視検査では判別しにくいという問題点があった。

【0009】さらにタールを含有する塗料は、その塗膜上に塗装された上塗り層にタール分が移行（タールブリード）し、塗装された船舶の美観を損ねたり、防汚性、耐候性等の機能にも悪影響を及ぼすという欠点がある。

【0010】また、外板のうち外舷部用、必要に応じて水線部用にも用いられるプライマーとしては、タールブリードを避けるために、非タール系のプライマーを使用することが一般的であるが、船底部用、または船底部および水線部用のプライマーには、防食性の優れたタールエポキシ系重防食塗料を使用する場合、タール系／非タール系プライマーの塗り分け部を養生（すなわち、シートやテープの貼り付けによる非塗装部の保護）により塗り分けたり、ラップ部（異種塗料が重なる部分）を注意深く工夫し、塗装しなければならない上に、別の塗料を使用する「塗料の切り替え」時には、塗装機（器）の十分な洗浄が必要であり、煩雑な工程とシンナーの無駄使いを要していた。

【0011】さらに、従来、タールエポキシ系重防食塗料からなる塗膜上に非有機錫系加水分解性防汚塗料を塗装する場合、得られる塗膜の相互密着性が劣るため、ビニル系やタールビニル系のバインダーコートを経たタールエポキシ系重防食塗料からなる塗膜上に予め塗装した後、非有機錫系加水分解性防汚塗料を塗装しなければならない。その上、タールエポキシ系重防食塗料を塗装した後、その塗膜上に上塗り塗装する際には、所定のインターバル（時間間隔）を設けて上塗り塗装が施工されるが、タールエポキシ系重防食塗料では、このインターバルが比較的小さいため、煩雑な工程、施工管理が必要であった。

【0012】また、従来では、前述したように船舶外板の没水部以外の部分、暴露甲板部等に使用される防食塗料は、それぞれ異なっており、しかもこれら各部には、それぞれ専用の上塗り用塗料、バインダーコートなどが使用されており、加えて、従来では、顧客の多様なニーズに合わせて極めて多くの銘柄の塗料を品揃えしなければならず、面倒な施工管理等を要し、そのため塗料の貯蔵、輸送、保管コストが大きくなり、塗装工程の煩雑化による塗装期間の長期化や煩雑な工程管理が必要であるなどの問題点があった。

【0013】したがって、上述したように、上記(1)～(6)の組成物よりも、さらに密着性と防食性に優れた防食塗料組成物であって、特定の一種類の塗料を、船舶の船底部、水線部、外舷部を含む船舶外板、船舶の暴露甲板部、上部構造部、ホールド部、バラストタンク部などの全ての部分に一様に塗布して防食性等の機能が得られ、必要により非有機錫系加水分解性重防食塗料などを上塗りすれば、密着性、防汚性に優れた上塗り塗膜を形成でき、塗装期間を短縮化できるような防食塗料組成物の出現が望まれている。

【0014】そこで、本願発明者らは、鉄鋼構造物等の基材表面への密着性、防食性能等に優れた防食塗料組成物について鋭意研究し、(a)非タール系エポキシ樹脂、(b)硬化剤、(c)エポキシ基含有アルコキシシラン化合物、(d)重量平均フレーク径が $20\mu\text{m}$ 以上であり、かつ、重量平均アスペクト比が20以上である扁平状顔料、および(e)タルク、シリカ、硫酸バリウムおよびカリ長石からなる群から選ばれた少なくとも1種の体質顔料を配合してなる防食塗料組成物を鉄鋼板上に塗布し硬化させたところ、得られた硬化塗膜は、上記(1)～(6)の組成物の硬化塗膜に比べ、鉄鋼板等の基材との密着性および防食性がより一層優れていること、およびこのような効果が得られたのは、特に上記(d)成分と(e)成分の相乗効果によることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】

【発明の目的】本発明は、従来の上記防食塗料組成物よりも、金属基材との密着性、防食性および塗膜強度に優れた防食塗膜を形成することができる防食塗料組成物、およびその防食塗膜、ならびにその防食塗料組成物を用いた金属基材表面の防食方法を提供することを目的としている。

【0016】さらに本発明は、外板用、暴露甲板部用など船体各部用のプライマーを一品種のみに統合でき、非有機錫系加水分解型防汚塗料をさらに上塗り塗装する場合にバインダーコートの使用も省略でき、タールエポキシ系防食塗料と同等以上の防食性、耐候性、耐水性、防汚性等の機能を船舶外板などに付与でき、塗装工程の合理化、塗料貯蔵コストの低減を図ることができ、さらに塗装作業者の衛生面の向上や環境保護の面でも有効であ

るような防食塗料組成物、およびその防食塗膜、ならびにその防食塗料組成物を用いた金属基材表面の防食方法を提供することを目的としている。

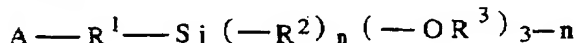
【0017】

【発明の概要】本発明に係る防食塗料組成物は、(a)非タール系エポキシ樹脂、(b)硬化剤、(c)エポキシ基含有アルコキシシラン化合物、(d)重量平均フレーク径が $20\mu\text{m}$ 以上であり、かつ、重量平均アスペクト比が20以上である扁平状顔料、および(e)タルク、シリカ、硫酸バリウムおよびカリ長石からなる群から選ばれた少なくとも1種の体質顔料を含有してなることを特徴としている。

【0018】前記エポキシ基含有アルコキシシラン化合物(c)は、下記一般式

【0019】

【化2】



【0020】〔式中、Aは、グリシドキシ基またはエポキシシクロヘキシル基であり、 $\text{R}^1$ は、炭素原子数1～6の2価の炭化水素基であり、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1～6の1価の炭化水素基であり、nは、1または0である。〕で表わされるエポキシ基含有アルキルアルコキシシラン化合物が好ましい。中でも、特に、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリエトキシシラン、および3,4-エポキシシクロヘキシルエチルメチルジメトキシシランからなる群から選ばれた少なくとも1種のアルコキシシラン化合物が好ましい。

【0021】前記エポキシ基含有アルコキシシラン化合物(c)は、非タール系エポキシ樹脂(a)、硬化剤(b)エポキシ基含有アルコキシシラン化合物(c)、扁平状顔料(d)および体質顔料(e)の固形分の合計100重量部に対して、0.01～10重量部の量で含まれている。

【0022】前記扁平状顔料(d)は、重量平均フレーク径が $30\sim 200\mu\text{m}$ であり、かつ、重量平均アスペクト比が30～100であることが好ましい。また、前記扁平状顔料(d)としては、雲母またはガラスフレークが好ましい。

【0023】前記扁平状顔料(d)は、非タール系エポキシ樹脂(a)、硬化剤(b)、エポキシ基含有アルコキシシラン化合物(c)、扁平状顔料(d)および体質顔料(e)の固形分の合計100重量部に対して、5～70重量部の量で含まれている。

【0024】前記体質顔料(e)は、非タール系エポキシ樹脂(a)、硬化剤(b)、エポキシ基含有アルコキシ

シラン化合物(c)、扁平状顔料(d)および体質顔料(e)の固形分の合計100重量部に対して、5~80重量部の量で含まれている。

【0025】また、本発明に係る防食塗膜は、上記の本発明に係る防食塗料組成物から形成されてなることを特徴としている。さらに、本発明に係る金属基材表面の防食方法は、金属基材表面を、上記の本発明に係る防食塗料組成物から形成される防食塗膜で被覆すること、を特徴としている。

#### 【0026】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る防食塗料組成物、その防食塗膜および金属基材表面の防食方法について具体的に説明する。

【0027】本発明に係る防食塗料組成物は、(a)非タール系エポキシ樹脂、(b)硬化剤、(c)エポキシ基含有アルコキシシラン化合物、(d)重量平均フレーク径が20μm以上であり、かつ、重量平均アスペクト比が20以上である扁平状顔料、および(e)タルク、シリカ、硫酸バリウムおよびカリ長石からなる群から選ばれた少なくとも1種の体質顔料を含有している。

#### 【0028】非タール系エポキシ樹脂(a)

本発明で用いられる非タール系エポキシ樹脂(a)は、1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有する樹脂であり、エポキシ当量が150~600、好ましくは180~500である。このようなエポキシ樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール型エポキシ樹脂、ダイマー酸変性エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂などが挙げられる。中でも、ビスフェノール型エポキシ樹脂、特にビスフェノールAタイプのエポキシ樹脂が好ましく用いられる。ビスフェノール型エポキシ樹脂を用いると、密着力の優れた塗膜を形成することができる。

【0029】ビスフェノールAタイプのエポキシ樹脂としては、たとえばビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールAポリプロピレンオキシドジグリシジルエーテル、ビスフェノールAエチレンオキシドジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAプロピレンオキシドジグリシジルエーテル等のビスフェノールA型ジグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0030】上記エポキシ樹脂は、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

#### 硬化剤(b)

本発明で用いられるエポキシ樹脂用の硬化剤(b)としては、前記エポキシ樹脂を反応、硬化させ得る化合物であれば特に限定されず、アミン系、カルボン酸系、酸無水物系、シラノール系の化合物などを任意に使用することができるが、常温環境下で塗装する場合には、常温で

硬化し得る硬化剤が好ましく用いられ、特にアミン系の硬化剤が好ましく用いられる。

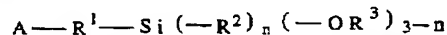
【0031】このようなアミン系硬化剤としては、アミン価50~1,000の液状~固形の硬化剤が好ましい。これらのアミン系硬化剤を更に詳しく例示すると、ポリアルキレンポリアミン、芳香族アミン、ポリアミド、ポリアミドアミン等を挙げることができ、さらにこれらのアミンにエポキシ化合物を付加させたエポキシアダクト体、マンニツヒ変性体、カルボン酸によるアミド変性体等の変性物を用いることもできる。

【0032】さらにこれらのアミン化合物をケトンで変性したケチミンタイプの硬化剤も使用することができる。これらの硬化剤のうち、ポリアミドとしては、具体的には、「ラッカマイトTD-966(商品名)」（大日本インキ化学工業(株)製、アミン価150~190)などを挙げることができ、その他のアミン化合物として、ケチミンタイプの変性脂環式ポリアミンである「アンカミンMCA(商品名)」（アンカーケミカル社製、アミン価250~350)など、エポキシアダクト系アミンである「PA-23(商品名)」（大竹化学(株)製、アミン価80~150)など、変性フェノルカミンである「カードライト541LV(商品名)」（アンカーケミカル社製、アミン価260~350)など、変性芳香族ポリアミンである「アデカハードナーEH101(商品名)」（旭電化(株)社製、アミン価400~500)など多種の化合物を例示することができる。これらのアミン系硬化剤のなかでは、ポリアミド、ポリアミドアミンのエポキシアダクト、変性フェノルカミンが特に好ましい。

#### 【0033】エポキシ基含有アルコキシシラン化合物(c)

本発明で用いられるエポキシ基含有アルコキシシラン化合物(c)としては、前記エポキシ基含有アルコキシシラン化合物(c)は、下記一般式

【0034】  
【化3】



【0035】〔式中、Aは、グリシドキシ基またはエポキシシクロヘキシル基であり、R<sup>1</sup> は、炭素原子数1~6の2価の炭化水素基であり、R<sup>2</sup> およびR<sup>3</sup> は、それぞれ独立に、炭素原子数1~6の1価の炭化水素基であり、nは、1または0である。〕で表わされるエポキシ基含有アルキルアルコキシシラン化合物が好ましい。具体的には、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等、γ-グリシドキシジアルキルジアルコキシシラン；γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のγ-グリシドキシアルキルトリアルコキシシラン；3,4-エポキシシクロヘキシルエチルメチルジメトキシシラン等の3,4-エポキシシクロヘキシルジアルキルジアルコ

キシシラン：3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリエトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリプロポキシシラン等の3,4-エポキシシクロヘキシルアルキルトリアルコキシシランなどが挙げられる。これらの内でも、 $\gamma$ -グリシドキシアルキルトリアルコキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルアルキルトリアルコキシシラン等のエポキシ基含有リアルコキシシラン化合物、特に、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリエトキシシラン、および3,4-エポキシシクロヘキシルエチルメチルジメトキシシランからなる群から選ばれた少なくとも1種のアルコキシシラン化合物が好ましい。

【0036】これらのアルコキシシラン化合物(c)は、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。エポキシ基含有アルコキシシラン化合物(c)は、非タール系エポキシ樹脂(a)、硬化剤(b)、エポキシ基含有アルコキシシラン化合物(c)、扁平状顔料(d)および体質顔料(e)の固形分の合計100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.1~3重量部、さらに好ましくは0.5~2重量部の量で用いられる。エポキシ基含有アルコキシシラン化合物(c)を上記のような量で用いると、塗膜と金属基材との密着性が向上し、耐膨れ性等を含む防食性能に優れた塗料組成物が得られる。

#### 【0037】扁平状顔料(d)

本発明で用いられる扁平状顔料(d)は、重量平均フレーク径が20 $\mu$ m以上、好ましくは30~200 $\mu$ m、さらに好ましくは50~150 $\mu$ mであり、かつ、重量平均アスペクト比が20以上、好ましくは30~100、さらに好ましくは30~70である。また扁平状顔料(d)の厚さは、通常0.5~10 $\mu$ m、好ましくは1~5 $\mu$ mである。重量平均フレーク径と重量平均アスペクト比がそれぞれ上記範囲内にある扁平状顔料(d)を含む、本発明に係る防食塗料組成物を金属基材表面に塗布して硬化塗膜を形成すると、その硬化塗膜内において、扁平状顔料(d)は、金属基材に平行に幾層にも積層されるため、外部からの水分、蒸気、塩分等の金属を腐食させる物質の透過ないし貫通を阻止する作用を発現する。

【0038】扁平状顔料(d)の重量平均アスペクト比とは、下記の方法で測定した重量平均フレーク径lと重

量平均フレーク厚さdより次式(1)を用いて求められる値である。

【0039】

$$\text{重量平均アスペクト比} = l/d \quad \dots (1)$$

ここで扁平状顔料(d)の重量平均フレーク径lとは、扁平状顔料(d)を各種の目開きの標準篩を用いて湿式分級を行ない、その結果をRosin-Rammler線図にプロットして測定に供した扁平状顔料(d)の50重量%が通過する篩の目開きl<sub>50</sub>を求め、その値から次式(2)より算出した値である。

【0040】

【数1】

$$l = \sqrt{2} \times l_{50} \quad \dots (2)$$

【0041】また、扁平状顔料(d)の重量平均フレーク厚さdとは、C.E. Capesらの報告による水面単粒子膜法(C.E. Capes and R.C. Coleman, Ind. Eng. Chem. Fundam., 12, 124(1973))により測定されるフレークの水面での占有面積Sを用いて、次式(3)により算出される値である。

【0042】

$$d = W / \{ \rho (1 - \varepsilon) S \} \quad \dots (3)$$

ここでWは測定に供した扁平状顔料(d)のフレークの重量であり、Sはフレークの水面での占有面積であり、 $\rho$ はフレークの比重であり、 $(1 - \varepsilon)$ はフレークが水面上で最密充填状態をとった場合の占有率である。扁平状顔料(d)のフレークが雲母である場合、 $\rho$ の値としては2.86 g/cm<sup>3</sup>が、 $(1 - \varepsilon)$ の値としては0.9が計算に際して用いられる。

【0043】このような扁平状顔料(d)としては、具体的には、雲母(マイカ)、ガラスフレーク、アルミニウムフレーク、ステンレスフレークなどが挙げられる。中でも、雲母、ガラスフレークが好ましい。

【0044】これらの扁平状顔料(d)は、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。本発明で好ましく用いられる扁平状顔料(d)として、たとえば(株)クラレより「スズライト・マイカ(Suzorite mica) 200HK」の商品名で輸入販売されている高品質マイカ・フレーク(製造元：米国MRI (Marietta Resources International) 社)が挙げられる。

【0045】この高品質マイカ・フレークは、その商品カタログによれば表1に示す粉体物性を有しており、その嵩比重は、0.24 g/ccである。

【0046】

【表1】



表1

フレーク径の分布 [重量%]					重量平均 フレーク 径[ $\mu\text{m}$ ]	重量平均 アスペク ト比
1188～ 594 $\mu\text{m}$	594～ 211 $\mu\text{m}$	211～ 105 $\mu\text{m}$	105～ 62 $\mu\text{m}$	62 $\mu\text{m}$ 以下		
微量	2	33	20	45	90	50

【0047】上記のような扁平状顔料（d）は、非タール系エポキシ樹脂（a）、硬化剤（b）、エポキシ基含有アルコキシシラン化合物（c）、扁平状顔料（d）および体質顔料（e）の固相分の合計100重量部に対して、5～70重量部、好ましくは5～50重量部、さらに好ましくは5～20重量部の量で用いられる。扁平状顔料（d）を上記の量で用いると、金属基板との密着性および防食性に優れた硬化塗膜（防食塗膜）を形成できる防食塗料組成物が得られる。

#### 【0048】体質顔料（e）

本発明で用いられる体質顔料（e）は、タルク、シリカ、硫酸バリウムおよびカリ長石からなる群から選ばれた少なくとも1種の体質顔料である。

【0049】これらの体質顔料の組み合わせの態様としては、具体的には、タルクとシリカとの組み合わせ、タルクと硫酸バリウムとの組み合わせ、タルクとカリ長石との組み合わせ、シリカと硫酸バリウムとの組み合わせ、シリカとカリ長石との組み合わせ、硫酸バリウムとカリ長石との組み合わせ、タルクとシリカと硫酸バリウムとの組み合わせ、タルクとシリカとカリ長石との組み合わせ、シリカと硫酸バリウムとカリ長石との組み合わせ、タルクとシリカと硫酸バリウムとカリ長石との組み合わせがある。中でも、タルクとシリカと硫酸バリウムの組み合わせが好ましい。

【0050】体質顔料（e）は、非タール系エポキシ樹脂（a）、硬化剤（b）、エポキシ基含有アルコキシシラン化合物（c）、扁平状顔料（d）および体質顔料（e）の合計100重量部に対して、5～80重量部、好ましくは5～40重量部、さらに好ましくは5～20重量部の量で含まれている。扁平状顔料（d）とともに体質顔料（e）を上記の量で用いると、その相乗効果として、従来の上述した（1）～（6）の組成物の硬化塗膜に比べ、金属基板との密着性および防食性がより一層優れた硬化塗膜を形成することができる防食塗料組成物が得られる。

#### 【0051】その他の成分

本発明に係る防食塗料組成物中には、本発明の目的を損なわない範囲で、この他各種溶剤や硬化促進剤、タレ止剤、沈降防止剤など通常塗料に用いられる各種の材料が配合されていてもよい。

【0052】本発明に係る防食塗料組成物は、通常、エポキシ樹脂成分を含有してなる組成物（I）と、硬化剤成分を含有してなる組成物（II）との2液型とし

て、それぞれ別の容器に保管され、プライマーの塗布時にこれらは混合して用いられるか、2頭ガン等の混合噴霧器により塗装時に混合して用いられる。

【0053】なお、エポキシ樹脂用硬化剤として、エポキシ樹脂成分と貯蔵中は反応しないように変性された硬化剤（たとえばケチミンタイプのアミンブロック系硬化剤）を用いる場合には、防食塗料組成物は、1液型として用いることができる。

【0054】このような防食塗料組成物では、エポキシ樹脂成分と硬化剤成分は、通常、当量比で1：0.1～1：2で混合（配合）されることが好ましい。本発明に係る防食塗料組成物は、非タール系エポキシ樹脂からなるため、タール系エポキシ樹脂からなる防食塗料と異なり、塗装時に皮膚かぶれや刺激を生ずることが少ない。

【0055】本発明に係る防食塗膜は、上記のような本発明に係る防食塗料組成物から形成されている。本発明に係る防食塗膜の厚みは、特に制限はなく用途にもよるが、乾燥膜厚で通常50～300 $\mu\text{m}$ 、好ましくは100～250 $\mu\text{m}$ である。

【0056】本発明に係る金属基材の防食方法では、金属基材表面に、本発明に係る防食塗料組成物を塗布した後、常温硬化あるいは加熱硬化させて防食塗膜を形成する。防食塗料組成物の塗布は、たとえばエアスプレー、エアレススプレー、刷毛塗り、ローラー塗りなどの常法によればよい。

【0057】本発明に係る防食塗料組成物の塗装に先立ち、必要により、錆、油脂、水分、塵埃、スライム、塩分などの金属基材表面の付着物を清掃・除去することが望ましい。

【0058】本発明においては、上記防食塗料組成物で金属基材表面を塗装する前に、ジnkリッチプライマー、エポキシ樹脂系プライマー、エポキシアクリレート系プライマー、不飽和ポリエステル樹脂系プライマー等の従来公知のプライマーで下地塗装することができるし、また、本発明に係る防食塗膜の上に、従来公知の防汚塗料あるいは上塗り塗料を塗布することもできる。

【0059】本発明に係る防食塗料組成物は、各種上塗り塗料との密着性に優れているが、特に船体各部の上塗り塗料として好ましく用いられるものを以下に例示する。すなわち、まず本発明に係る防食塗料組成物を、船舶の各部のうち海水と接触する船底部の外板（イ）、または船底部および水線部の外板（ロ）の表面に、好ましくは船舶の船底部、水線部および外舷部を含む外板全体の

表面にプライマー（重防食塗料）として塗布し、次いでこのプライマー塗膜上にさらに下記のような非有機錫系加水分解性防汚塗料を塗布することがプライマー層と防汚塗料層との層間接着性に優れるため好ましい。

【0060】この非有機錫系加水分解性防汚塗料としては、(i) トリアルキシルシリルエステル共重合体、あるいは、(ii) ビニル系樹脂の少なくとも1つの側鎖末端部に、金属エステル結合たとえば銅エステル結合を介して有機酸が結合した樹脂たとえば不飽和カルボン酸銅塩成分含有共重合体、(iii) (メタ) アクリル酸ヒドロキシ亜鉛共重合体または亜鉛原子に結合したヒドロキシ基不含の(メタ) アクリル酸亜鉛共重合体などの重合性不飽和カルボン酸亜鉛塩成分含有共重合体等が含まれたものが挙げられる。

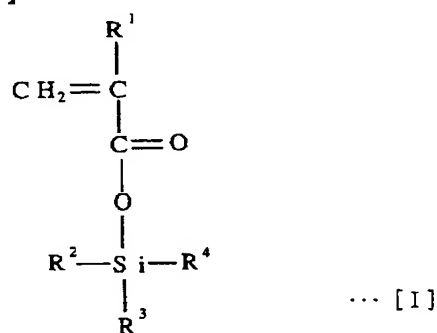
【0061】これらのうちで、本発明で好ましく用いられるトリアルキシルシリルエステル共重合体(i)、ビニル系樹脂(ii)および重合性不飽和カルボン酸亜鉛塩成分含有共重合体(iii)についてさらに詳説する。

【0062】トリアルキシルシリルエステル共重合体(i) このトリアルキシルシリルエステル共重合体は、重合性不飽和カルボン酸のトリアルキシルシリルエステルから誘導される成分単位を20～65重量%の量で有し数平均分子量(Mn)が1000～50000である。

【0063】このトリアルキシルシリルエステルは、たとえば、下記式【1】

【0064】

【化4】



【0065】で表わされる。この式【1】中、R<sup>1</sup>は、水素原子またはメチル基等のアルキル基を表わし、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数が1～18個程度のアルキル基を表わし、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は互いに異なってもよく同一であってもよい。このようなトリアルキシルシリルエステルとしては、具体的には、たとえば、(メタ) アクリル酸トリメチルシリルエステル、(メタ) アクリル酸トリエチルシリルエステル、(メタ) アクリル酸トリイソプロピルシリルエステル、(メタ) アクリル酸トリブチルシリルエステル等のようにR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>が同一のトリアルキシルシリルエステル、

(メタ) アクリル酸ジメチルプロピルシリルエステル、(メタ) アクリル酸モノメチルジプロピルシリルエステル、(メタ) アクリル酸メチルエチルプロピルシリルエステル等のようにR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>のうちの1部または全部が互いに異なったトリアルキシルシリルエステルなどが挙げられる。

【0066】本発明においては、このようなトリアルキシルシリルエステルを1種単独で用いてもよく、また2種以上組み合わせ用いてもよい。このようなトリアルキシルシリルエステルの中では、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>のうちの少なくとも1つのアルキル基の炭素原子数が3以上であるものが好ましく、さらには、この3つのアルキル基の炭素原子数がすべて3以上であるものが好ましく、またR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>の総炭素原子数が5～21程度のものが好ましい。このようなトリアルキシルシリルエステルのうちでは、特にトリアルキシルシリルエステル合成の容易性、あるいはこのようなトリアルキシルシリルエステルを用いてなる防汚塗料組成物の造膜性、貯蔵安定性、研掃性の制御のし易さなどを考慮すると、(メタ) アクリル酸トリブチルシリルエステルまたはトリイソプロピルシリルエステル共重合体が最も好ましく用いられる。

【0067】このようなトリアルキシルシリルエステルと共重合されるモノマー（コモノマー）としては、任意の重合性不飽和化合物（エチレン性不飽和単量体）を用いることができ、このような重合性不飽和化合物としては、具体的には、(メタ) アクリル酸メチルエステル、(メタ) アクリル酸エチルエステル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシルエステル、(メタ) アクリル酸メトキシエチルエステル等の(メタ) アクリル酸アルキルエステル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類などを挙げることができ、好ましくは、メタクリル酸メチルエステル（MMA）が用いられる。このようなMMAは、コモノマー（エチレン性不飽和単量体）中に、通常、30重量%以上、好ましくは、50重量%以上の量で含まれていることが好ましい。

【0068】この(メタ) アクリル酸アルキルエステル等のような重合性不飽和化合物から誘導される成分単位と、トリアルキシルシリルエステルから誘導される成分単位とは、共重合体中においては、原料として用いられた各モノマーのエチレン結合が解裂して通常ランダムに結合している。

【0069】このような皮膜形成性共重合体中には、上述したように1種または2種以上の上記のような重合性不飽和カルボン酸のトリアルキシルシリルエステルから誘導される成分単位（トリアルキシルシリルエステル成分単位）が含まれているが、このようなトリアルキシルシリルエステル成分単位は、その合計量として20～65重量

%の量で、好ましくは30～55重量%の量で該共重合体中に含有されていると、この防汚塗料組成物から長期防汚性に優れた防汚塗膜が得られるため好ましい。

【0070】また、この共重合体のGPC測定による数平均分子量( $M_n$ )は、1000～50000、好ましくは2000～20000、さらに好ましくは2500～15000、特に好ましくは3000～12000であり、また重量平均分子量( $M_w$ )は、通常1000～150000、好ましくは2000～60000、さらに好ましくは3000～30000であることが望ましく、またこの共重合体の分子量分布( $M_w/M_n$ )は、通常1.0～4.0、好ましくは1.0～3.0、特に好ましくは1.0～2.5であることが望ましい。またこの共重合体のガラス転移温度( $T_g$ )は、通常15～80℃、好ましくは25～80℃、さらに好ましくは30～70℃、特に好ましくは35～60℃であることが望ましく、またこの共重合体の、例えば50%キシレン溶液における粘度(25℃)は、通常30～1000cPs、好ましくは40～600cPsであることが望ましい。

【0071】このような被膜形成性共重合体を調製するには、例えば通常窒素気流中などの不活性雰囲気下、キシレン等の有機溶媒中で、トリブチルシリルメタクリレート等のトリアルキルシリルエステルと、モノマー類中にメチルメタクリレートが50重量%以上(例：80重量%)の量で含有された重合性不飽和化合物とを、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系あるいは過酸化物系などの重合開始剤、必要に応じてn-オクチルメルカプタンなどの重合調整剤などの存在下に、2～12時間程度、50～120℃程度の温度でラジカル重合等の方法にて反応させればよい。このようにして得られた被膜形成性共重合体には、用いられた各モノマー量に対応する量で各成分単位が含まれている。

【0072】＜ビニル系樹脂(ii)＞本発明で非有機錫系加水分解性防汚塗料に好ましく含有されるビニル系樹脂(ii)は、少なくとも1つの側鎖末端部に、金属エステル結合を介して有機酸が結合したビニル系樹脂である。

【0073】このようなビニル系樹脂(ii)としては、特開平8-73536号公報、特公平7-108927号公報、特公平7-68458号公報、特公平7-64985号公報等に記載のビニル系樹脂を挙げることができる。

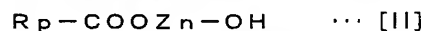
【0074】このようなビニル系樹脂(ii)は、例えば、特開平8-73536号公報に記載されているように、エステルのアルコール残基が主鎖末端から2～4番目の炭素上に少なくとも1個の側鎖を有する炭素原子数4以上の分岐アルキル基または炭素原子数6以上のシクロアルキル基である(メタ)アクリル酸エステル(a)と、重合性不飽和有機酸単量体(b)と、中性重合性不飽和単量体(c)とを共重合して基体樹脂を合成し、この基体樹脂

の酸基(例：-COOH、-SO<sub>3</sub>H)に、金属酸化物、水酸化物、塩化物、硫化物等の金属化合物と、有機酸である1塩基性有機酸(例：酢酸、ナフテン酸)とを同時に反応させるか、あるいは上記基体樹脂に1塩基性有機酸の金属塩を反応させることにより製造できる。

【0075】上記(メタ)アクリル酸エステル(a)としては、例えば、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等が挙げられ、重合性有機酸単量体(b)としては、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、p-スチレンスルホン酸等が挙げられ、中性重合性不飽和単量体(c)としては、例えば、エチレン、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等が挙げられる。上記金属化合物を構成する金属としては、2価以上の金属、例えばCu、Zn、Mn、Ca、Fe、Al、Te、Ba等が挙げられる。

【0076】＜重合性不飽和カルボン酸亜鉛塩成分含有共重合体(iii)＞この重合性不飽和カルボン酸亜鉛塩成分含有共重合体(iii)としては、(a) (メタ)アクリル酸ヒドロキシ亜鉛塩系共重合体と、(b) 金属原子に結合したヒドロキシ基不含の(メタ)アクリル酸亜鉛塩系共重合体が好ましく用いられる。

【0077】この(メタ)アクリル酸ヒドロキシ亜鉛塩系共重合体(ヒドロキシ亜鉛(メタ)アクリレート系共重合体)(a)は、ビヒクル成分として長期微水溶性を有し塗膜に長期防汚性を付与する働きを有し、この(メタ)アクリル酸ヒドロキシ亜鉛塩系共重合体としては、特開平8-209005号公報、特開平9-286933号公報に記載されているような式、



(式[II]中、 $R_p$ は基体樹脂を示す。)で表わされる、分子内に金属カルボキシレートに有する樹脂[II]が好ましい。

【0078】このように式[II]で表わされる、分子内にカルボキシル基を有する樹脂[II]としての(メタ)アクリル酸ヒドロキシ亜鉛塩系共重合体は、分子内にカルボキシル基を有する樹脂に、2価の亜鉛の酸化物あるいは水酸化物を少量の水の存在下で反応させることにより得ることができる。

【0079】このような反応の際には、亜鉛の酸化物あるいは水酸化物は、上記樹脂中のカルボキシル基1モルに対して0.1～1モルの量で用いられ、また水は、カルボキシル基1モルに対して0.1～1モルの量で用いられる。

【0080】上記樹脂[II]のより具体的な合成法としては、特開平9-286933号公報に記載されているように、分子内にカルボキシル基を有する樹脂に、該樹脂の0.5～5重量%の量の水と、付加させたい2価の亜鉛の酸化物あるいは水酸化物とを添加し、さらに必要により極少量の混濁防止用の極性溶媒をも添加し、50～200℃の温度で1～20時間反応させればよい。

【0081】分子内にカルボキシル基を有する樹脂としては、好ましくは(メタ)アクリル酸等のカルボキシル基含有モノマーと、アクリル酸アルキルエステル(例：メタアクリル酸メチル、アクリル酸エチル)やスチレン等の他のビニル系モノマーとを共重合してなるビニル系重合体が用いられる。なお、カルボキシル基を含有する限り、これ以外の種々のビニル重合体、ポリエステル、ポリウレタン、天然樹脂なども使用可能である。

【0082】極性溶媒としては、ブタノール等のアルコール系、ケトン系、エステル系、エーテル系のものが用いられる。このようにして得られる(メタ)アクリル酸ヒドロキシ亜鉛塩系共重合体の数平均分子量は、通常、1,000~50,000、好ましくは3,000~20,000であり、ガラス転移温度( $T_g$ )は、 $-10^{\circ}\text{C}$ ~ $+60^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $+10^{\circ}\text{C}$ ~ $+40^{\circ}\text{C}$ であり、酸価は、80~200である。

【0083】この(メタ)アクリル酸ヒドロキシ亜鉛塩系共重合体(a)は、防汚塗料組成物中に、樹脂分として、通常、1~99重量%、好ましくは10~70重量%の量で含まれていることが好ましい。この(メタ)アクリル酸ヒドロキシ亜鉛塩系共重合体が、防汚塗料組成物中に1~99重量%、さらには10~70重量%の範囲で含まれていると、塗膜表面の長期間にわたる安定した消耗性と防汚性に優れるようになる傾向がある。

【0084】本発明で用いられる亜鉛原子に結合したヒドロキシ基を含有していない(メタ)アクリル酸亜鉛塩系共重合体(b)は、ビヒクル成分として長期微水溶性を有し塗膜に長期防汚性を付与する働きを有し、この(メタ)アクリル酸亜鉛塩系共重合体としては、特開平5-171066号公報に記載されているような、重合性単量体の(メタ)アクリル酸亜鉛塩(i)、および該(メタ)アクリル酸亜鉛と共重合可能な水酸基および/またはアミノ基を有する単量体(d)、およびこれら単量体(i)、(d)と共重合可能な「他の単量体」(h)を共重合してなり、(メタ)アクリル酸亜鉛塩(i)から誘導される成分単位が通常2~30重量%、水酸基および/またはアミノ基を有する単量体(d)から誘導される成分単位が2~30重量%、他の単量体(h)から誘導される成分単位が残部量すなわち40~96重量%((i)+(d)+(h)の合計は100重量%)で含まれているものが挙げられる。

【0085】このような(メタ)アクリル酸亜鉛塩としては、具体的には、メタアクリル酸亜鉛： $[(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-)_2\text{Zn}]$ 、アクリル酸亜鉛： $[(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-)_2\text{Zn}]$ 等が挙げられる。

【0086】水酸基および/またはアミノ基を有するビニル系単量体(d)としては、水酸基およびアミノ基のうちのいずれかを1個以上有していれば、単量体であっても2~3量体等であってもよく、具体的には、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピ

ル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の水酸基を1個有するものが挙げられる。その他、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとエチレンオキシド、プロピレンオキシド、 $\gamma$ -ブチラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等との付加物；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の2~3量体；グリセロール(メタ)アクリレート等の水酸基を複数個有する単量体等が挙げられる。

【0087】アミノ基を有する単量体としては、第1級~第3級のいずれであってもよく、(メタ)アクリルアミド、ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の第1~第2級アミノ基含有単量体；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。その他、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルカルバゾール等の複素環族系塩基性単量体等が挙げられる。

【0088】上記(メタ)アクリル酸亜鉛塩(i)あるいは単量体(d)のうちの少なくともいずれかと共重合可能な「他の単量体」(h)としては、脂肪族系、脂環族系、芳香族系等のいずれであってもよく、(メタ)アクリル酸エステル類のものとしては、具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、i-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等の脂肪族系の単量体；シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、等の脂環族系の単量体；フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の芳香族系単量体等が挙げられる。

【0089】その他、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、コハク酸等のカルボン酸類や、これらのカルボン酸類から誘導されるエステル類；スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等が挙げられる。

【0090】このような単量体(i)、(d)、(h)は、それぞれ1種または2種以上組み合わせて用いることができる。このような単量体(i)、(d)、(h)が共重合されてなる(メタ)アクリル酸亜鉛塩系共重合体の数平均分子量は、通常5,000~100,000程度であり、ガラス転移温度( $T_g$ )は、 $-20^{\circ}\text{C}$ ~ $+50^{\circ}\text{C}$ 程度であ

る。

【0091】この(メタ)アクリル酸亜鉛塩系共重合体(b)は、防汚塗料組成物中に、樹脂分として、通常、1～99重量%、好ましくは10～70重量%の量で含まれていることが好ましい。この(メタ)アクリル酸亜鉛塩系共重合体が、防汚塗料組成物中にこの範囲内で含まれる場合、塗膜表面の安定した長期にわたる消耗性、および防汚性に優れる傾向にある。

【0092】このような(メタ)アクリル酸亜鉛塩系共重合体を製造するには、特開平5-171066号公報に記載の方法に準ずればよく、例えば上記共重合体中の各成分単位量に対応する量の上記(メタ)アクリル酸亜鉛塩(i)、水酸基および/またはアミノ基を有する単量体(ii)、およびこれら単量体(i)、(ii)と共重合可能な「他の単量体」(iii)を、トルエン等の有機溶剤と混合し、ラジカル重合開始剤の存在下に60～180℃の温度で5～14時間溶液重合等すればよい。

#### 【0093】外舷部用上塗り塗料

外舷部用上塗り塗料としては、油性(アルキッド)系、フタル酸樹脂系、塩素化ポリオレフィン系(塩化ゴム系)、ビニル系、アクリル系、エポキシ系、ウレタン系、シリコンアルキッド系、アクリルシリコン系、フッ素樹脂系等の上塗り塗料を挙げることができる。

【0094】本発明に使用される外舷部用上塗り塗料としては、耐候性、付着性、経済性等を考慮し、ウレタン系、エポキシ系、アクリル系又は塩素化ポリオレフィン系(塩化ゴム系)塗料であることが好ましく、このような外舷部用上塗り塗料としては、「ユニマリン(商品名)」(中国塗料(株)製、イソシアネート架橋型2液型ウレタン樹脂系上塗り塗料)、「エピコンマリン上塗(商品名)」、「エピコンマリンHB(商品名)」(中国塗料(株)製、変性ポリアミドアミン架橋型2液型エポキシ樹脂系上塗り塗料)、「ラバックス上塗(商品名)」(中国塗料(株)製、塩素化ポリオレフィン系上塗り塗料)、「アクリ700上塗(商品名)」(中国塗料(株)製、アクリル樹脂系上塗り塗料)等を挙げることができる。

#### 【0095】水線部用上塗り塗料

水線部用上塗り塗料としては、前述の外舷部用上塗り塗料の項で挙げた各種塗料を用いることができると共に、非有機錫系防汚塗料を用いることもできる。

【0096】船舶外板部のような、船舶の浮き沈みにより水中浸漬と空中暴露が繰り返される乾湿交互の厳しい環境下では、耐水性、耐候性、防食性、必要に応じて防汚性が求められるため、これらの中でもウレタン系、エポキシ系、アクリル系、塩素化ポリオレフィン系(塩化ゴム系)塗料または非有機錫系防汚塗料を用いることが好ましい。

【0097】これらの水線部用上塗り塗料としては、イソシアネート架橋型2液型ウレタン樹脂系上塗り塗料の

「ユニマリン(商品名)」(中国塗料(株)製)、変性ポリアミドアミン架橋型2液型エポキシ樹脂系上塗り塗料の「エピコンマリン上塗(商品名)」(中国塗料(株)製)、「エピコンマリンHB(商品名)」(中国塗料(株)製)、塩素化ポリオレフィン系上塗り塗料の「ラバックス上塗(商品名)」(中国塗料(株)製)、アクリル樹脂系上塗り塗料の「アクリ700上塗(商品名)」(中国塗料(株)製)等が挙げられる。

【0098】本発明で用いられる上記の各塗料には、通常船舶外板塗料に配合されるような成分、たとえば防汚剤、可塑剤、加水分解調整剤、顔料、溶剤、粘度調整剤、その他の添加剤等が含まれていてもよい。

【0099】本発明では、上述したプライマー等の各塗料を塗布硬化してなる塗膜(硬化膜)を、船舶の外板表面に形成するには、たとえばエアレススプレー、エアースプレー、刷毛塗り、ローラー塗りなど常法によればよい。なお、上記プライマー処理に先立ち、必要により、錆、油脂、水分、塵埃、スライム、塩分、などの外板表面付着物を清掃・除去してもよい。また、上記塗料は、シンナー等で適宜濃度に希釈して用いてもよい。

【0100】また、このような塗料の塗布量は、船舶の種類、塗り重ねられる塗料の種類・組合わせなどにもより異なり一概に決定されないが、船舶の外板表面全体に塗布されるビスフェノール型エポキシ樹脂防食塗料組成物またはウレタン樹脂防食塗料組成物(プライマー)は、例えば150～800g/m<sup>2</sup>の量で、160～600μm厚程度に塗布され、その乾燥膜厚は、100～300μm程度であり、該船舶外板の船底部および水線部の該プライマー層上に塗布される非有機錫系加水分解性防汚塗料は、たとえば200～800g/m<sup>2</sup>の量で、50～500μm厚程度に塗布され、その乾燥膜厚は、30～300μm程度であり、該船舶外板の外舷部のプライマー層上に塗布されるウレタン塗料は、たとえば50～300g/m<sup>2</sup>の量で、40～300μm厚程度に塗布され、その乾燥膜厚は、30～150μm程度である。

【0101】なお、エアレススプレー時には、たとえば1次(空気)圧:4～8kgf/cm<sup>2</sup>程度、2次(塗料)圧:100～180kgf/cm<sup>2</sup>程度、ガン移動速度50～120cm/秒程度に塗装条件を設定すればよい。

【0102】また、上記各塗料の塗装回数は、特に限定されず、塗料濃度、求められる膜厚等に応じて適宜設定可能であり、それぞれ1回ずつでもよく、複数回でもよい。このように各塗料が上記膜厚となるように塗装・硬化して得られた船舶(塗装船舶)には、タンカー、貨物船、客船、漁船、艇、浮きドックなどの金属製船舶などが挙げられる。

【0103】さらに本発明では、各種上塗り塗装性に優れたビスフェノール型エポキシ樹脂防食塗料組成物また

はウレタン樹脂防食塗料組成物を、外板以外の例えば暴露部（デッキ部）、上構部（上部構造部、ハウジング）、ホールド部、バラストタンク部用のプライマーとして使用すれば、船舶全体の塗料品種の大幅な低減効果を奏する。

【0104】本発明では、外板の他に上記のように暴露部（デッキ部）、上部構造部（ハウジング部）、ホールド部、バラストタンク部についても、同じ下塗り用プライマーを統一して塗装し、しかもまた同じ上塗り用プライマーを統一して塗装することにより、本発明の効果が、より一層期待できる。

【0105】

【発明の効果】本発明に係る防食塗料組成物は、従来の防食塗料組成物よりも、金属基材との密着性、防食性（長期防食性）および塗膜強度に優れた硬化塗膜（防食塗膜）を形成することができる。したがって、本発明に係る防食塗料組成物は、鉄鋼構造物、船舶などの防食塗料として好適であり、特に船舶用の重防食塗料として優れている。

【0106】本発明に係る防食塗膜は、本発明に係る防食塗料組成物からなる硬化塗膜であるので、従来の防食塗料組成物よりも、金属基材との密着性、防食性および塗膜強度に優れている。

【0107】本発明に係る金属基材表面の防食方法によ

れば、上記物性に優れる、本発明に係る防食塗膜で金属基材表面を被覆することができる。

【0108】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0109】以下の実施例、比較例等において、「部」は「重量部」の意味である。また、表中の各成分量は、特に断らない限りいずれも「重量部」表示で示す。

【非タール系エポキシ樹脂防食塗料の製造例】表2に示す配合組成の非タール系エポキシ樹脂防食塗料の主剤（エポキシ樹脂を含む組成物）及び硬化剤（硬化剤成分を含む組成物）を製造した。

【0110】表2に示す配合組成の非タール系エポキシ樹脂防食塗料を製造するに際しては、主剤については、ガラスビーズを用いてペイントシェーカーで配合物を十分に分散させ製造し、硬化剤についてはハイスピードディスパーを用い配合物を均一に混合して製造した。

【0111】非タール系エポキシ樹脂防食塗料を塗装する際には、この主剤、硬化剤を表2に示した重量比で混合した後、直ちに塗装を行なった。

【0112】

【表2】

表2「防食被膜配合組成」

主 剤	実 施 例					比 較 例			参 考 例	
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	B-1	B-2	B-3	C-1	C-2
E-834-85X	28		24	24	24	24	24	24	5	17.7
E-001-75X		28				3	3	3	16	
エポコート 1004			3	3	3	3	3	3		
ラロフレックス MP-25			3	3	3	3	3	3		
TCP	0.5	0.5	0.5	0.3	0.8	0.5	0.5			
KBM-403										22
CDP-BO-70X			7	36	36	47	36	36	42	33
ひ性硫酸バリウム BA	32	29	23	11	5			11		
NKK-F タルク	10	13	11	11	6			1.5	1.5	1.5
スゾライトマイカ 200-HK			6	1.5	1.5	1.5	1.5			
シリカ MC-O	1.5	1.5	1.5							
デイスパロン 6600										
アルベースト 1900XS										
トルエン	4.5	4.5	15	15.2	14.7	15	15	15.5	18	14.8
キシレン	7	7								
n-ブタノール	1.5	1.5	3	3	3	3	3	3	8	4
MIBK	3.5	3.5	3	3	3	3	3	3		
PGM	1.5	1.5	3	3	3	3	3	3		
小 計	90	90	100	100	100	100	100	100	90.5	93
硬化剤			17.2	17.2	17.2	17.2	17.2	17.2	10	7
PA-66	9.7	9.7								
PA-23	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3
TAP	10	10	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	10.2	7.3
小 計	10	10	100	100	100	100	100	100	90.5	93
被膜時の配合比 主剤：硬化剤（重量比）	90：10	90：10	100：17.5	100：17.5	100：17.5	100：17.5	100：17.5	100：17.5	10.2	7.3

【0113】（注）表2中で使用している原材料は以下のものである。

- (1) E-834-85X（商品名）：大竹明新化学（株）製のエポキシ樹脂ワニス、ビスフェノールAタイプ、半固形エポキシ樹脂（エポキシ当量290～310、溶媒：キシレン、不揮発分（N.V.）：85%）
- (2) E-001-75X（商品名）：大竹明新化学（株）製のエポキシ樹脂ワニス、ビスフェノールAタイプ、固形エポキシ樹脂（エポキシ当量660～690、溶媒：キシレン、不揮発分（N.V.）：75%）
- (3) エポコート 1004（商品名）：油化シェルエポキシ（株）製のエポキシ樹脂、ビスフェノールAタイプ、固形エポキシ樹脂（エポキシ当量875～975）
- (4) ラロフレックスMP-25（商品名）：BASF社製のビニル樹脂、塩化ビニル/ビニルイソブチルエーテ

ル共重合体（Mw：28000～30000）

- (5) TCP（商品名）：三菱ガス化学（株）製の可塑剤、トリクレジルフォスフェイト
- (6) KBM-403（商品名）：信越化学工業（株）製のシランカップリング剤、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
- (7) CDP-BD-70X（商品名）：ビーオーケミカル（株）製のタール液、膨潤炭ワニス（溶媒：キシレン、不揮発分（N.V.）：70%）
- (8) ひ性硫酸バリウム BA（商品名）：堺化学工業（株）製の硫酸バリウム
- (9) NKK-F タルク（商品名）：福岡タルク（株）製のタルク
- (10) スゾライトマイカ 200-HK（商品名）：（株）クラレ製のマイカ、鱗片状顔料、重量平均フレー



径：90 $\mu$ m、重量平均アスペクト比：50

【0114】(11) シリカ MC-O (商品名)：富士タルク工業(株)製のシリカ

(12) ディスパロン6600 (商品名)：楠本化成(株)製のたれ防止剤、粉末型ポリアמידタイプの揺変剤

(13) アルペースト1900XS (商品名)：東洋アルミ(株)製のアルミペースト、ノンリーフィング型アルミ(NV. 75%、溶媒：キシレン、ターペン)

(14) トルエン

(15) キシレン

(16) n-ブタノール

(17) MIBK：メチルイソブチルケトン

(18) PGM (商品名)：(株)クラレ製のプロピレングリコールモノメチルエーテル

(19) PA-66 (商品名)：大竹明新化学(株)製のポリアミド(アミン価：150~190、溶媒：キシレン、n-ブタノール、不揮発分(NV.)：60%)

(20) PA-23 (商品名)：大竹明新化学(株)製のポリアミドアダクト(アミン価：165~200、溶媒：キシレン、n-ブタノール、不揮発分(NV.)：60%)

(21) TAP (商品名)：化薬アクゾ(株)製の硬化触媒、2,4,6-トリス(ジメチル-アミノメチル)フェノール

【0115】[防食性試験] サンドブラスト処理した70×150×2.3mmの鋼板に供試塗料をその乾燥膜厚が200 $\mu$ mとなるようエアースプレーを用いて塗装し、20℃で7日間乾燥させ試験板を得た。

【0116】この試験板を40℃の3%食塩水に180日間浸漬し、フクレの程度をASTM D 714-56、発錆の程度をASTM D 610-85に準じて目視にて評価し、付着性を基盤目テープ法(JIS K 5400、8.5.2に準拠)により評価した。その結果を表3に示す。

【0117】<フクレ試験の評価点数>

10点：フクレ無し

9点：0.5mm径のフクレが試験板の全面積の0.2%未満

8点：0.5mm径のフクレが試験板の全面積の0.5%程度

7点：0.5から1mm径のフクレが試験板の全面積の0.5%程度

6点：1から2mm径のフクレが試験板の全面積の0.5~1%程度

5点：2から3mm径のフクレが試験板の全面積の1~5%程度

4点：3から5mm径のフクレが試験板の全面積の5~10%程度

3点：3から5mm径のフクレが試験板の全面積の10~15%程度

2点：3から5mm径のフクレが試験板の全面積の15~30%程度

1点：フクレ発錆面積が試験板の全面積の30%以上  
【0118】<発錆試験の評価点数(ASTM D 610-85)>

10点：錆無し~発錆面積が試験板の全面積の0.03%未満

9点：発錆面積が試験板の全面積の0.03%以上0.1%未満

8点：発錆面積が試験板の全面積の0.1%以上0.3%未満

7点：発錆面積が試験板の全面積の0.3%以上1%未満

6点：発錆面積が試験板の全面積の1%以上3%未満

5点：発錆面積が試験板の全面積の3%以上10%未満  
4点：発錆面積が試験板の全面積の10%以上16%未満

3点：発錆面積が試験板の全面積の16%以上33%未満

2点：発錆面積が試験板の全面積の33%以上50%未満

1点：発錆面積が試験板の全面積の50%以上

【0119】<基盤目試験の評価点数>

10点：切り傷1本ごとが、細くて両側が滑らかで、切り傷の交点と正方形の一目一目に剥がれがない。

9点：切り傷が少し太くなっている。

8点：切り傷の交点にわずかな剥がれがあつて、正方形の一目一目に剥がれがなく、欠損部の面積は全正方形面積の5%以内。

7点：切り傷の両側と交点とに剥がれがあり、欠損部の面積は全正方形面積の5%以内。

6点：切り傷の両側と交点とに剥がれがあつて、欠損部の面積は全正方形面積の5~15%。

5点：切り傷による剥がれの幅は、「6点」よりも広く、欠損部の面積は全正方形面積の15~25%。

4点：切り傷による剥がれの幅が広く、欠損部の面積は全正方形面積の25~35%。

3点：正方形の一目一目に剥がれがあり、その面積は全正方形面積の35%以内。

2点：切り傷による剥がれは「3点」よりも大きく、欠損部の面積は全正方形面積の35~50%。

1点：切り傷による剥がれは「2点」よりも大きく、その面積は全正方形面積の50~70%。

0点：剥がれの面積は、全正方形面積の70%以上。

【0120】

【表3】



表3「防食性試験」

防食塗料の種類	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	B-1	B-2	B-3	C-1	C-2
フクレ	10	10	10	10	10	7	7	8	5	10
発錆	10	10	10	10	10	8	8	9	7	10
付着性	10	10	10	10	10	10	10	9	9	10

## 【0121】[上塗り性試験]

(各種上塗り塗料との付着性試験) サンドブラスト処理した70×150×2.3mmの鋼板に供試塗料(プライマー)をその乾燥膜厚が200 $\mu$ mとなるようエアースプレーを用いて塗装した後、広島県大竹市の中国塗料(株)大竹研究センターに設置した屋外暴露台(JIS K5400 9.9に準拠)に供試塗料塗装面が表となるように取付け、10日間屋外暴露を行なった後、表4に記載の各種上塗り塗料を乾燥膜厚が50 $\mu$ mとなる

ようエアースプレーを用いて塗装し、20℃で7日間乾燥後試験板を得た。

【0122】試験板を20℃の3%食塩水に90日間浸漬した後各種上塗り塗料との付着性を上記と同様に基盤目テープ法(JIS K5400 8.5.2に準拠)により評価した。その結果は表4に示す。

## 【0123】

## 【表4】

表4「各種上塗り塗料との付着性試験」

		防 食 塗 料									
		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	B-1	B-2	B-3	C-1	C-2
上 塗 り 塗 料	ラバックス 上塗り白 *1	10	10	10	10	10	8	8	10	6	2
	ユニマリン 白 *2	10	10	10	10	10	7	7	10	4	2
	エビコンマ リン上塗り白 *3	10	10	10	10	10	9	9	10	8	4

\*1：中国塗料(株)製 塩素化ポリオレフィン系上塗り塗料(1液型)

\*2：中国塗料(株)製 イソシアネート架橋型2液型ウレタン系上塗り塗料

\*3：中国塗料(株)製 変性ポリアミド架橋型2液型エポキシ系上塗り塗料

## 【0124】[非有機錫系加水分解性防汚塗料の製造]

表5に示す配合組成の各防汚塗料組成物を製造した(各成分量は重量部で表示)。

【0125】表5に示す配合組成の防汚塗料組成物を製造するに際しては、ガラスビーズを入れたペイントシェーカー内でこれらの配合成分を一緒にして2時間振盪し

た後、室温で12時間熟成を行った。次いで100メッシュのフィルターでろ過して、所望の非有機錫系加水分解性防汚塗料組成物を得た。

## 【0126】

## 【表5】

表5「非有機錫系加水分解性防汚塗料組成物」

塗 料 成 分	塗 料	
	AF-1	AF-2
S-3ワニス	19	21
BL-1ワニス	9	11
トヨパラックス150	3	1
マイカ白玉	2	1
弁柄	1	1
チタン白	1	1
亜酸化銅	42	42
ジンクピリチオン	2	0
銅ピリチオン	0	2
亜鉛華	6	6
モレキュラーシーブ4A	1	1
ディスパロン305	0.5	0.5
ディスパロン4200-20	1	1
キシレン	12.5	11.5
合 計	100	100

【0127】なお、表5中の成分名称等は以下の通りである。

①「S-3ワニス」：

トリアルキルシリルエステル共重合体溶液  
ポリマー中のモノマー組成：トリブチルシリルメタクリレート／メチルメタクリレート＝50／50（重量比）

溶媒：キシレン

加熱残分：49.6重量%

粘度：259cPs／25℃

②「BL-1ワニス」：

アクリルスチレン系共重合体溶液

ポリマー中のモノマー組成：イソブチルメタクリレート／セブチルメタクリレート／スチレン／ステアリルメタクリレート＝30／30／30／10（重量比）

加熱残分：50重量%

粘度：A4（ガードナー／25℃）

③「トヨパラックス150」（商品名）：

東ソー（株）製の塩素化パラフィン、平均炭素数：14.5、

塩素含有率：50%、粘度：12ポイズ／25℃、

比重：1.25／25℃

④「マイカ白玉」（商品名）：（有）協元雲母製の鱗片状顔料、平均粒径：15μm、アスペクト比：40

⑤「モレキュラーシーブ4A」（商品名）：脱水剤、ユ

ニオン昭和（株）製、合成ゼオライトパウダー

⑥「ディスパロン305」（商品名）：楠本化成（株）製の水添ヒマシ油系タレ止め剤

⑦「ディスパロン4200-20」（商品名）：楠本化成（株）製の酸化ポリエチレン系沈降防止剤、20%キシレンペースト

【防汚塗料との付着性試験】サンドブラスト処理した70×150×2.3mmの鋼板に供試塗料（プライマー）をその乾燥膜厚が200μmとなるようエアースプレーを用いて塗装した後、広島県大竹市の中国塗料

（株）大竹研究センターに設置した屋外暴露台（JIS K5400 9.9に準拠）に供試塗料塗装面が表となるよう取付け10日間屋外暴露を行なった後、非有機錫系加水分解性防汚塗料（AF-1、AF-2）を乾燥膜厚が100μmとなるようエアースプレーを用いて塗装し、20℃で7日間乾燥後試験板を得た。

【0128】試験板を天然海水中に180日間浸漬した後供試験プライマーと非有機錫系加水分解性防汚塗料との付着性を基盤目テープ法（JIS K5400 8.5.2に準拠）により評価した。その結果を表6に示す。

【0129】

【表6】

表6 「防汚塗料との付着性試験」

	防 食 塗 料									
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	B-1	B-2	B-3	C-1	C-2
非有機錫系加水分解性防汚塗料										
AF-1	10	10	10	10	10	4	4	10	2	0
AF-2	10	10	10	10	10	4	4	10	2	0

【0130】「防汚塗料塗装系での防汚性及び消耗度」  
 広島湾の海水中に設置した回転ドラムの側面に取付け可能なように曲げ加工が施された70×20×3mmのサンドブラスト板を用意した。

【0131】このサンドブラスト板に供試プライマーを乾燥膜厚が200μmとなるようエアースプレーを用いて塗装し20℃で2日間乾燥した後、非有機錫系加水分解性防汚塗料を乾燥膜厚が200μmとなるようアプリケーションを用いて塗装し、20℃で7日間乾燥し、試験板を得た。

【0132】なお、上記本発明の塗装方法との比較として、従来の塗装方法を以下のようにして実施した。すなわち、このサンドブラスト板にタールエポキシ系2液型防食塗料（中国塗料（株）製、商品名ビスコンAC）を乾燥膜厚が150μmとなるようエアースプレーを用いて塗装し20℃で2日間乾燥した後、更にビニル系パイ

ンダーコート（中国塗料（株）製、商品名シルバックスSQK）を乾燥膜厚が50μmとなるようエアースプレーを用いて塗装し、20℃で2日間乾燥した後、非有機錫系加水分解性防汚塗料を乾燥膜厚が200μmとなるようアプリケーションを用いて塗装し、20℃で7日間乾燥し、試験板を得た。

【0133】回転ドラムにこれらの試験板を取り付けて周速15ノット、50%稼働条件（夜間12時間稼働、昼間12時間停止の交互運転）にて12ヶ月間船舶の運航をシミュレートした後、防汚性（動的防汚性、試験板への各種水棲生物の付着面積%）、消耗度（膜厚減少（μm））の評価を行なった。

【0134】その結果を表7および表8に示す。

【0135】

【表7】

表7 「防汚塗料塗装系での防汚性」 (防汚性：付着面積%)

	プ ラ イ マ ー										従来法
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	B-1	B-2	B-3	C-1	C-2	
AF											
AF-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20	0
AF-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20	0

AF：非有機錫系加水分解性防汚塗料

【0136】

【表8】

表8 「防汚塗料塗装系での消耗度」 (消耗度：μm)

	プ ラ イ マ ー										従来法
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	B-1	B-2	B-3	C-1	C-2	
AF											
AF-1	54	53	55	55	53	53	54	54	52	34	51
AF-2	58	55	56	54	59	55	56	56	55	31	53

AF：非有機錫系加水分解性防汚塗料

フロントページの続き

(72)発明者 大 塚 一 英  
 広島県大竹市明治新開1番地の7 中国塗料株式会社内  
 (72)発明者 井 上 逸 郎  
 広島県大竹市明治新開1番地の7 中国塗料株式会社内

Fターム(参考) 4J038 DB031 DB061 DB071 DB091  
 DB151 DB351 DH002 DJ012  
 HA066 HA376 HA446 HA486  
 HA536 HA546 HA556 JB06  
 JC32 KA03 KA08 KA20 NA03  
 NA12 PB05 PC02

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**